

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLATED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS
- UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

CLIPPEDIMAGE= JP404056769A

PAT-NO: JP404056769A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04056769 A

TITLE: FORMATION OF AMORPHOUS SILICON CARBIDE FILM CONTAINING MICROCRYSTAL

PUBN-DATE: February 24, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

FUTAKI, TOUSHIROU

MIMURA, SHUSUKE

KAWAMURA, KAZUHIKO

OTANI, NOBORU

OTA, YASUMITSU

KATSUNO, MASAKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON STEEL CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02164789

APPL-DATE: June 22, 1990

INT-CL_(IPC): C23C016/32; C01B031/36 ; C23C016/50

ABSTRACT:

PURPOSE: To form an amorphous silicon carbide film contg. microcrystals at a low temp. with high reproducibility by making the pressure of gases at the time of discharge higher than the conventional pressure when a film is formed by microwave plasma CVD in a magnetic field.

CONSTITUTION: When the title silicon carbide film is formed by microwave plasma CVD in a magnetic field, SiH₄ as an Si atom-contg. gas and CH₄ as a C atom-contg. gas are used as film forming gases diluted with H₂ as an exciting gas in >50 vol. ratio of H₂ to SiH₄+CH₄ and the pressure of the gases at the time of discharge is regulated to 2.5×10⁻³-5.0×10⁻² Torr. The pref. vol. ratio of CH₄ to SiH₄ is 1-4 and the SiH₄ is preferably mixed with 0.1-5 vol.% PH₃ or B₂H₆ as a doping gas.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)2月24日

C 23 C 16/32
C 01 B 31/36
C 23 C 16/50

A

8722-4K
6345-4G
8722-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑭ 発明の名称 微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜の形成方法

⑮ 特 願 平2-164789

⑯ 出 願 平2(1990)6月22日

⑰ 発 明 者 二 木 登 史 郎 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

⑱ 発 明 者 三 村 秀 典 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

⑲ 発 明 者 河 村 和 彦 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

⑳ 発 明 者 大 谷 昇 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第1技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 八田 幹雄 外1名

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

(1) プラズマ生成室に励起用ガスおよびマイクロ波を導入し、シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に

設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(2) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(3) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(4) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(5) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(6) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(7) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(8) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(9) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

(10) シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 が 1~4 (容量比) である請求項 1 のプラズマを生成させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマ CVD 法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[\text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)]$ を 50 倍 (容量比) 以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} \text{ Torr} \sim 5.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法。

コン系のヘテロバイポーラトランジスタのワイドギャップエミッタとしても注目されている。

このような非晶質炭化ケイ素膜に求められる特性は、ワイドギャップならびに高導電率であるが、現在のところその特性は十分に満足するものには至っていない。これは主として、非晶質炭化ケイ素膜が、従来、高周波グロー放電によるプラズマCVD法によって作成されていることに起因している。すなわち、高周波グロー放電によるプラズマCVD法においては、ドーピング効率が悪く高導電率の非晶質炭化ケイ素膜が作成できないものである。

ところで、非晶質炭化ケイ素のネットワーク中に微結晶シリコンあるいは微結晶炭化ケイ素相を出現させ微結晶化を図ることにより、薄膜のワイドギャップ化、高導電率化を図ることができる。このような薄膜の微結晶化は、高温領域において成膜することにより行なうことができるが、デバイス作製の点から低温条件(300℃以下)下において行なわれることが望まれる。

電子のサイクロトロン運動との間に共鳴を起し電離度を高める電子サイクロトロン共鳴(以下ECRと称する。)プラズマCVD法が開発されている。ここで言うECR条件とは、使用するマイクロ波周波数 ω に対してプラズマ生成室内に次式の条件を満たす磁界Bを設定した場合を言う。

$$\omega = eB/m_e$$

(なお、式中 e は電子の電荷を、また m_e は電子質量をそれぞれ示すものである。)

通常用いられるマイクロ波周波数2.45GHzに対するECR磁界は875Gである。

ECRプラズマCVD法は、低圧で高密度プラズマを生成することができるので、薄膜形成の低温化、高速堆積化に有利である。

このようなECRプラズマCVD法を利用して低温条件下において微結晶化炭化ケイ素膜を形成した報告も既になされている(Tech. Di. Int'l. PVSEC-3, pp. 171-174 (1987); Y. Hattori et al)。この例においては、プラズマ生成室に励起用ガスとして H_2 を10~50 sccm導入し、電子

非晶質シリコン系薄膜の低温条件下での微結晶化には水素希釈法が常用されている。この方法は成長表面の活性なダングリングボンドを水素ラジカルでターミネートすることにより、表面に到達した膜堆積の前駆体が成長表面の不安定サイトに容易に拡散し、膜のネットワーク構造構築の際、十分な緩和過程を経ることにより、結果として安定な相である微結晶相を出現させるというものである。

しかしながら、従来の高周波グロー放電プラズマCVD法において低温条件下で微結晶化炭化ケイ素膜を作成しようとしても、形成されるプラズマの密度が低く高活性水素を膜表面に十分に供給できないため、微結晶化炭化ケイ素膜を作成することがむずかしく、また高活性水素を膜表面に十分に供給するため極めて高希釈水素条件化で堆積しようすると、堆積速度が極めて遅く、実質的にデバイス作製には不適である。

近年、プラズマに磁場を印加することにより、導波管を通して導かれたマイクロ波と磁場中での

サイクロトロン共鳴を用いて励起されたプラズマがプラズマ流として試料室に導入され、試料室側から導入された SiH_4 、 CH_4 、 PH_3 、 H_2 が分解され、ガス圧として 10^{-4} ~ 10^{-3} の領域で、250~300℃に加熱された基板上に微結晶化炭化ケイ素膜が成膜されている。堆積された膜は、エネルギーギャップ2.0 eV以上、暗伝導度 10^{-2} S/cmに達するドーピングされた良好な特性を発揮したとされている。

しかしながら、ECRプラズマCVD法に関し多くの研究がなされているにもかかわらず、このような微結晶化炭化ケイ素膜に関する他の報告はなく、一般的な堆積条件は未だ確立されているとは言えないものである。さらに、上記の報告にあるような条件下で実際に我々が製膜を行なったところ、再現性が悪く、良好な特性を有する薄膜の形成は困難であった。特に、上記したようなガス圧を形成保持しても、これを排気能力の小さい真空ポンプを用いて行なった場合には膜の堆積はほとんど見られなかった。膜の堆積をある程度可能

なものとするには、例えば3700ℓ/分といった大排気能力の真空ポンプが必要とされ、このことは装置コストの面からも不利なものとなった。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って本発明は、低温条件下において再現性よく微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法を提供することを目的とするものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記諸目的は、プラズマ生成室に励起用ガスおよびマイクロ波を導入し磁場を印加することによりプラズマを生起させ、前記プラズマ生成室と接続している試料室に前記プラズマを導入し、このようにして形成されるプラズマ流にシリコン原子含有ガスおよび炭素原子含有ガスを導入し、前記試料室内に設置された基板上にプラズマを照射して炭化ケイ素膜を形成する有磁場マイクロ波プラズマCVD法において、励起用ガスとして H_2 を、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 を、炭素原子含有ガスとして CH_4 をそれぞれ用い、水素希釈率 $[H_2 / (SiH_4 + CH_4)]$ を50倍

(容積比)以上とし、放電時のガス圧力を $2.5 \times 10^{-3} Torr \sim 5.0 \times 10^{-2} Torr$ として微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法により達成される。

本発明はまた、シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 と、炭素原子含有ガスとしての CH_4 との配合比 CH_4 / SiH_4 が1~4(容積比)である微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成する方法を示すものである。本発明はさらに、シリコン原子含有ガスとしての SiH_4 には、ドーピングガスとして PH_3 または B_2H_6 が0.1~5容積%混合されているものである微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜の形成方法を示すものである。

〔作用〕

プラズマCVD法により低温条件下で微結晶を含有する炭化ケイ素膜を形成するには、水素ラジカルが重要な働きを有する。すなわち、前記したように薄膜の成長表面の活性なダングリングボンドを水素ラジカルでターミネートすることにより、

表面に到達した膜堆積の前駆体が成長表面の不安定サイトに容易に拡散し、膜のネットワーク構造構築の際、十分な緩和過程を経ることにより、結果として安定な相である微結晶相を出現させるためである。このため一般に、膜堆積は高水素希釈下において行なわれるが、有磁場マイクロ波プラズマCVD法はガスの分解効率が高いために、多量の水素ラジカルを成長表面に供給することができる。しかしながら一方で、有磁場マイクロ波によって励起された水素プラズマ中の水素イオンないしは水素ラジカルは高活性であるために、エッチング作用が強く、このことが原因となって膜堆積の進行を阻害したり、膜質の低下を招いたりする虞れがあった。本発明者らは、このような有磁場マイクロ波プラズマCVD法により低温条件下で安定して再現性よく微結晶を含有する炭化ケイ素膜を形成するために鋭意研究を進めた結果、以下に述べるように系内のガス圧がこのような膜堆積における重要なパラメーターであるという結論に達し、放電時のガス圧力を従来法

におけるものよりも高い、 $2.5 \times 10^{-3} Torr \sim 5.0 \times 10^{-2} Torr$ のものとすることで、安定な膜堆積の確保、膜中の酸素濃度の低減を実現し、再現性よく微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を得ることができたものである。すなわち、マイクロ波プラズマCVD装置にはマイクロ波導入用の石英窓が存在するが、有磁場マイクロ波によって励起された高活性な水素プラズマは、この石英窓をエッチングし、プラズマ中には酸素が混入してしまう。微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜は成長界面に酸素汚染があると、もはや作成できないものとなる。放電時のガス圧が低い時は、平均自由行程が長いのでマイクロ波導入窓近傍でプラズマ中に混入した酸素が基板に到達する確率が大きくなり、膜中の酸素含有量が増大し、微結晶化炭化ケイ素膜を作成できない。一方、放電時のガス圧が高い時は、プラズマ中への酸素の混入はあるものの、平均自由行程が短くなるために基板へ到達する酸素量は減少し、膜中の酸素含有量は減少する。このため放電時のガス

圧を高く設定すると微結晶化炭化ケイ素膜が堆積しやすくなるものである。

またガス圧が低い時は、平均自由行程が長いために、有磁場マイクロ波によって励起された水素プラズマ中に存在する水素イオンないしは水素ラジカルの基板に照射される密度も増大する。このため低いガス圧では比較的低い水素希釈率の時でもエッチング過程が堆積過程を上回るため膜は付着しない。逆に高いガス圧では水素イオンないし水素ラジカルの密度が減少するため高い水素希釈率でも膜堆積は起るものとなる。

さらに有磁場マイクロ波によって励起された水素プラズマ中に存在する水素イオンないし水素ラジカルなどの活性種は堆積膜の膜質の再現性にも影響を与える。これはプラズマCVD装置のプラズマ生成室内における前回までの成膜工程の残留付着膜の堆積履歴と関係する。前回までの成膜工程の際の残留付着膜がプラズマ生成室の内壁上に存在すると高活性な前記水素プラズマによる化学スパッタリングによりエッチングされてしまう。

そして、残留付着膜成分がプラズマ中に混入し、一部は基板表面に到達し堆積膜中に混入する。放電時のガス圧が低い時は、平均自由行程が長いのでエッチングされた残留付着膜成分が基板に到達する確率が大きくなる。微結晶化薄膜を形成するためには、水素による高希釈を行ない成膜性のガスは微量しか供給しない。このため、基板表面に到達する膜形成前駆体のうち、成膜性ガスに起因する分解励起種に対してプラズマ生成室内壁の残留付着膜からの生成物の割合が無視できなくなり、膜物性の再現性を確保することが難しくなるものである。

なお、有磁場マイクロ波によって励起されたプラズマを用いたCVDにおけるこれらの現象は本発明者らが初めて見出したものであり、本発明の根拠をなすものである。

以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

第1図は本発明の微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜の形成方法において用いられる有磁場マ

イクロ波プラズマCVD装置構成の一例を模式的に示すものである。

第1図に示すように本発明において用いられるマイクロ波プラズマCVD装置は、励起用ガスを電子サイクロトロン共振によってプラズマ化させるプラズマ生成室1と、このプラズマ生成室1において発生したプラズマにより成膜性ガスを分解、励起させ、基板3上に薄膜の堆積を行なう試料室2を有しており、このプラズマ生成室1と試料室2とはプラズマ引出し窓4を介して連通している。プラズマ生成室1には励起用ガスを導入するための励起用ガス導入手段5が接続されており、また前記プラズマ引出し窓4と対向する壁面には、導波管6により伝搬させるマイクロ波をプラズマ生成室1内に導入するためのマイクロ波導入窓7が設けられている。またプラズマ生成室1の周りには磁気回路8が配置されており、プラズマ生成室1内に磁界を形成することができるようになっている。一方、試料室2には、その内部に基板3を載置するための試料台9が設けられ、さらに前記

プラズマ引出し窓4に近接する位置に成膜性ガスを導入するための成膜性ガス導入手段10の導出

部となるガス吹出しリング11が配されている。また試料室2は排気系12に接続されている。

このような装置を用いてのE-C-RプラズマCVD法の概要を示すと、まず、プラズマ生成室1には導波管6により導かれマイクロ波導入窓7を介してマイクロ波、例えば2.45GHzのマイクロ波が導入されており、またプラズマ生成室1内には磁気回路8により前記マイクロ波の周波数に対する電子サイクロトロン共振磁界(2.45GHzに対しては875G)が印加されているために、励起用ガス導入手段5を通じてプラズマ生成室1に導入された励起用ガスが電子サイクロトロン共振により分解、励起してプラズマが生成される。このプラズマはプラズマ引出し窓4を通して発散磁界によりプラズマ流となって試料室2へと導かれ、成膜性ガス導入手段10を通じて試料室2へと導入される成膜性ガスと接触することにより成膜性ガスの分解、励起が起こり膜形成の前駆体が

プラズマ流中で生成され、試料台9上の基板3に到達することによって膜が形成するものである。

本発明は、ECRプラズマCVD法により低温条件下、例えば300℃以下の温度条件下において微結晶を含む非晶質炭化ケイ素膜を形成するものであるため、反応系内は高水素希釈とされる。

従って、電子サイクロトロン共振により励起される励起用ガスとしては H_2 が用いられる。

一方、成膜性ガスとしては、シリコン原子含有ガスとして SiH_4 、炭素原子含有ガスとして CH_4 を用いる。なお、得ようとする炭化ケイ素膜をドーピングしようとする場合には、ドーピングガスとして例えば PH_3 または B_2H_6 などを、 SiH_4 ガスに0.1～5容積%の割合で混入する。

本発明の薄膜形成方法において、水素希釈率 $[H_2 / (SiH_4 + CH_4)]$ は、50倍（容積比）以上、より好ましくは60～70倍程度とされる。すなわち、水素希釈率が50倍以下であると成長膜内に微結晶シリコンないしは微結晶炭

化ケイ素相を出現させることが困難となるためである。なお、水素希釈率が高い程、微結晶化は容易となるが水素イオンないしは水素ラジカルによるエッチング作用が強くなり、成膜速度が遅くなるために、後述するガス圧によっても左右されるが水素希釈率は通常90倍程度までが適当である。

また、本発明の薄膜形成方法において、成膜性ガスにおける SiH_4 と CH_4 との配合比 CH_4 / SiH_4 は、1～4（容積比）程度とされる。これは、 CH_4 の配合量が多くなる程得られる微結晶化炭化ケイ素膜のバンドギャップは広がるが、逆に成膜速度が遅くなり、かつ高導電化できにくくなるために上記範囲とされるものである。

しかして、本発明においては、放電時のガス圧を $2.5 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-2}$ Torr、より好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ Torrとする。すなわち、放電時のガス圧が 2.5×10^{-3} Torr未満であると、形成されたプラズマ中における平均自由行程が長くなり、マイクロ波導入窓7近傍でプラズマ中に混入した酸素、

が基板3上に到達する確率が高くなって膜中の酸素含有量が増大し微結晶化が阻害される虞れ、またプラズマ中の水素イオンないしは水素ラジカルが基板3に照射される密度が増大することによってこれらによるエッチング過程が堆積過程を上回って膜が堆積されない虞れ、さらにプラズマ中に混入した残留付着膜成分が基板3上に到達する確率が高くなって膜質および膜堆積（堆積速度）の再現性を損なう虞れがいずれも大きくなるためである。一方、放電時のガス圧が 5.0×10^{-2} Torrを超えるものであると、電子サイクロトロン共振現象により励起分解して形成されるプラズマの安定性が悪くなり膜の堆積にムラが生じる虞れがあるためである。

なお、前記したように本発明においては、50倍以上の高水素希釈率とされるために、励起用ガスとしての H_2 流量は、成膜性ガスとしての SiH_4 および CH_4 の流量と比較して非常に大きい。このためにプラズマ処理装置内のガス圧は母ガスである H_2 流量によって実質的に決められる。

ECR CVD法によるプロセスの放電時のガス圧は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Torr域であるため、通常電離真空計（B-Aゲージ）の測定上限域であり、またバラトロン真空計の測定下限域でもある。このためどちらの真空計を用いるかによって真空度の測定に差が生じる。例えば2000 μ ～3000 μ の SiH_4 級の排気能力を有するポンプで水素を200 μ s c.c.m排気する際、B-Aゲージとバラトロンの指示値を比べると5～6倍バラトロンの真空度が高く、数mTorr～十数mTorrの値となる。

この場合、B-Aゲージでは、

- 1) ゲージ球のフィラメントに流れ込むイオン電流量が無視できない。
- 2) 電子が続けざまに2回以上電離を行なう頻度が多くなる

ことから、このような真空域では正確な測定ができない。

一方、バラトロン真空計では、機械的な変位を測定していることから、この真空域ではB-Aゲ

ージより正確である。このため、本発明におけるガス圧力の値は、特に明示しない限りバラトロン真空を用いて表示したものである。

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

第1図に模式するような構成を有する装置を用い、以下に示す条件においてSiC膜を成膜させた。堆積条件は水素希釈率を一定としてガス圧力を種々変化させるものである。尚、ガス圧はB-Aゲージにて測定した。

(以下余白)

マイクロ波周波数	2.45GHz
マイクロ波出力	300W
磁気コイル電流	16A
プラズマ生成室内磁界	875G
基板温度	300℃
H ₂ 流量	146 ~ 175 sccm
SiH ₄ (1NPH ₃) 流量	1.0 ~ 1.2 sccm
CH ₄ 流量	1.0 ~ 1.2 sccm
SiH ₄ : CH ₄	1 : 1
H ₂ / (SiH ₄ + CH ₄)	73
ガス圧	2.4 × 10 ⁻³ ~ 3.9 × 10 ⁻³ Torr

基板としては20 × 20 × 0.3 mmの石英板を用い、堆積時間は約3時間までとし、1500 ~ 2000 Åの膜を堆積した。

このようにして得られた膜の特性として暗電導度およびラマンスペクトルを調べ、それぞれのガス圧依存性を検討した。得られた結果を第2図および第3図に示す。なお、暗電導度の測定につい

ては堆積膜の上に約600 ÅのAlを対向した櫛型状に真空蒸着し、CO-PLANNER型の電極を用いて行った。

その結果、第2図に示すようにガス圧が2.4 × 10⁻³ Torrから2.9 × 10⁻³ Torrにかけて変化する間に、暗電導度は10⁻⁴ S/cmのオーダーから10⁻² S/cmのオーダーへと急激な増加を示し、ガス圧の増加によりドーピング効率を大幅に改善できることが示された。

第3図はラマンスペクトルの測定結果を示すものであり、図中のスペクトル線は下から順に、ガス圧が2.4 × 10⁻³ Torr、2.6 × 10⁻³ Torr、2.9 × 10⁻³ Torr、3.1 × 10⁻³ Torr、3.9 × 10⁻³ Torrの場合におけるものである。第3図に示す結果より明らかにガス圧が2.4 × 10⁻³ Torrの場合に得られた堆積膜のスペクトルにはシリコン結晶のラマンピーク(520 cm⁻¹)は見られず、非晶質成分のみであるが、ガス圧が2.6 × 10⁻³ Torr、2.9 × 10⁻³ Torrと増加するつ

れて、このピークが明瞭に現れてくる。このことから、ガス圧の増加と共に膜中に微結晶シリコン相が出現し、これに伴ないドーピング効率が改善され第2図に示されるように暗電導率が増加したことがわかる。なお、ラマンスペクトルの測定ではSiC結晶のピーク(780 cm⁻¹)は現れていない。これはCH₄ラジカルの膜成長表面での付着係数が300℃では非常に小さいため膜中への炭素原子の取込み量が少なくSiの結晶に比べてSiC結晶の比率が結果的に小さくなっているためと考えられる。

さらに、バラトロン真空計表示でガス圧1.1 × 10⁻³ ~ 2.1 × 10⁻³ Torrの領域で、前述と同条件にて成膜を行なったところ、膜質、堆積速度共に、上記と同様の結果が得られた。

また、これらの実験とは別に、予め薄い非晶質Si膜をコーティングした石英基板を用い、上記と同様の装置においてより低いガス圧においてSiC膜の形成を試みた(例えばガス圧8 × 10⁻⁴ Torr、水素希釈率4.4倍)が、膜は付着せず、

予めコーティングしておいた非晶質Si膜さらには基板の石英が削られる場合もあった。すなわち、このような低ガス圧域では、エッチング性が非常に強い膜堆積には適していないことが明らかとなった。

[発明の効果]

以上述べたように、本発明は有磁場マイクロ波プラズマCVD法において微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜を形成するに際して、放電時のガス圧を 2.5×10^{-3} Torr $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ Torrと従来におけるよりも高く設定することにより、該膜を再現性よく堆積することを可能とした。さらに、このようにガス圧を高く設定するために、排気系として従来例におけるような大排気能力のポンプ等を必要としなくなるために製造コストの面においても有利である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の微結晶を含有する非晶質炭化ケイ素膜の形成方法において用いられるマイクロ波プラズマCVD処理構成の一例を模式的に示す

図、第2図は本発明の実施例において得られた堆積膜の堆積速度と放電時のガス圧との関係を示すグラフであり、また第3図は本発明の実施例において得られた堆積膜のラマンスペクトルを放電時のガス圧と関連づけて示すチャートである。

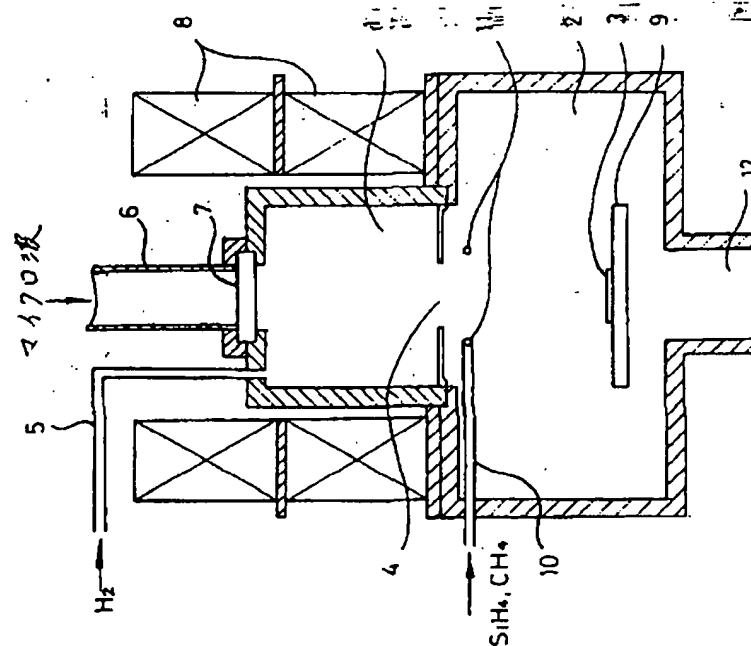
- 1…プラズマ生成室、2…試料室、3…基板、
- 4…プラズマ引出し窓、5…励起用ガス導入手段、
- 6…導波管、7…マイクロ波導入窓、
- 8…磁気回路、9…試料台、
- 10…成膜性ガス導入手段、
- 11…ガス吹出しリング、12…排気系。

特許出願人

新日本製鐵株式会社

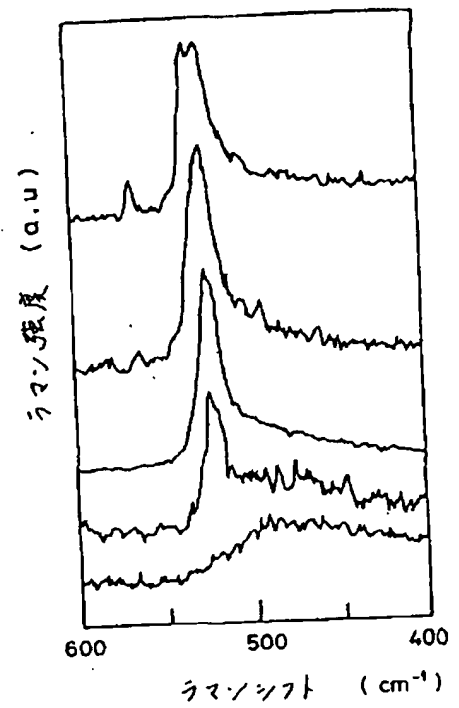
代理人 弁理士 田 幹 雄
(他1名)

第1図

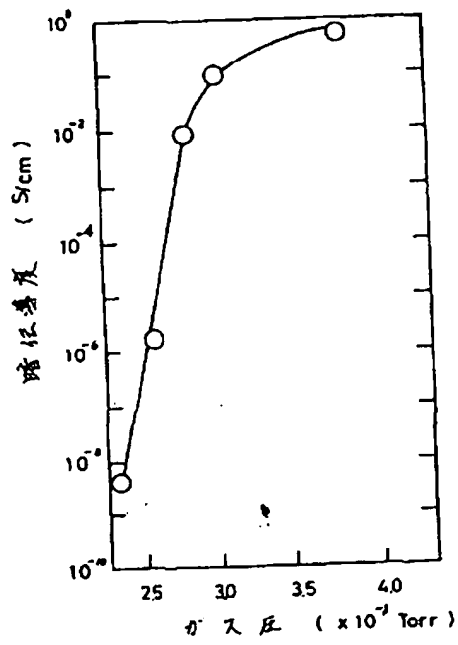


- 1: プラズマ生成室
- 2: 試料室
- 3: 基板
- 4: プラズマ引出し窓
- 5: 励起用ガス導入手段
- 6: 導波管
- 7: マイクロ波導入窓
- 8: 磁気回路
- 9: 試料台
- 10: 成膜性ガス導入手段
- 11: ガス吹出しリング
- 12: 排気系

第 3 図



第 2 図



第 1 頁の続き

②発 明 者 太 田 泰 光

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第 1 技術研究所内

②発 明 者 勝 野 正 和

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社
第 1 技術研究所内